

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199201

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

B01J 8/06

H01M 8/06

(21)Application number : 10-002935

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND
CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.1998

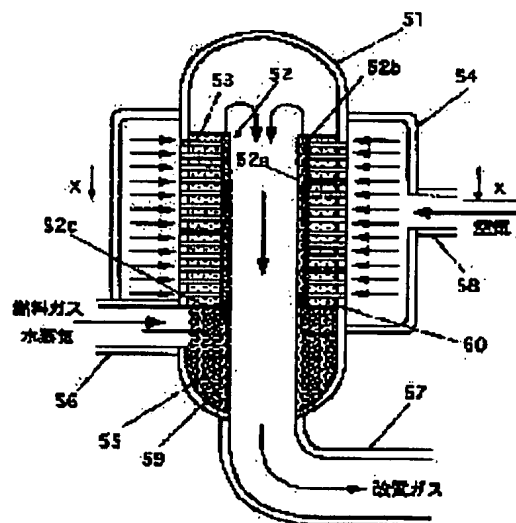
(72)Inventor : SAITO HAJIME

(54) PARTIAL OXIDATION REFORMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a partial oxidation reformer capable of performing reforming reaction at a high temp.

SOLUTION: The partial oxidation reformer is provided with a cylindrical vessel 51, a double tube 52 provided in the vessel and having an inner tube 52a and an outer tube 52b, which are arranged to have a space, air tubes 53 running through the outer tube 52b from the outside surface of the vessel, extending to the space and provided by plural stages, and a header 54 provided to cover the air tubes 53 outside of the vessel and for distributing air to the air tubes 53. In such a case, the double tube 52 is constituted so that the upper end of the inner tube 52a extends to a lower position than the top part of the vessel and the lower end is connected to an outlet tube 57 for taking out a reformed gas in the bottom of the vessel, the upper end of the outer tube 52b extends to the nearly same position as that of the inner tube 52a and the lower end is spread at the end and connected to the bottom of the center part of the vessel, a chamber 55 is constituted of the end spreading part 52c, the inner tube 52a and the lower part of the vessel, an inlet pipe 56 for making a fuel gas to flow-in is connected to the chamber 55 and a partial oxidation catalyst 59 is packed in the space and the chamber 55.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION
Publication No. 11-199201

[Claims] and Paragraphs [0012] through [0015]

[Claims]

[Claim 1] A partial oxidation reformer, comprising:

a cylindrical container;

a double tube provided in the cylindrical container and including an inner pipe and an outer pipe which are arranged with a space interposed therebetween;

a plurality of air pipes provided in a height direction and extending from an outer surface of the container into the space through the outer tube; and

a header provided to cover the air tube at the outer surface of the container, for distributing air into the air tube,

wherein, in the double tube, the upper edge of the inner tube extends to a position lower than the top of the container, the lower edge thereof is connected to an outlet pipe for extracting a reformed gas at the bottom of the container, and the upper edge of the outer pipe extends to approximately the position of the upper edge of the inner tube and the lower edge thereof is connected to the lower edge of a center part of the container so as to widen toward the end; and

the widened part of the outer tube, the inner tube and the lower part of the container form a chamber;

an inlet pipe into which a fuel gas is flown is connected to the chamber; and

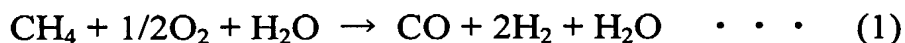
a partial oxidation catalyst is filled in the space and the chamber.

[Claim 2] The reformer according to Claim 1, wherein a heat insulator is provided between the space between the outer tube and the inside the

container and the air tubes are arranged to pass through the heat insulator.

Paragraphs [0012]-[0015]

[0012] Next, the operation of the device will be described. A fuel gas (CH₄) and water vapor (H₂O) are supplied from the inlet pipe 56 and move up in the partial oxidation catalyst 59 in the double tube 2. At the same time, air is supplied from the air supply tube 58 and is flown into the double tube 52 through each air tube. Oxygen O₂ in the air, the fuel gas (CH₄) and water vapor (H₂O) cause a partial oxidation reaction shown by the following expression in the presence of the partial oxidation catalyst 59.



This partial oxidation reaction is an exothermic reaction, and the temperature of the gas rises as it moves up. The fuel gas (CH₄) and water vapor (H₂O) supplied from the inlet pipe 56 are usually heated to a temperature of approximately 500 °C by a fuel preheater, and the temperature of the fuel gas and water vapor rises as they move up in the double tube 52 while causing the partial oxidation reaction. The present embodiment of the present invention is configured so that the temperature of the gas at the top part of the double tube 52 is approximately 1000 °C. This temperature may be set according to the height or thickness of the double tube 52, the distribution of the air tube 53 in a height direction and so on. The partial oxidation is ensured by providing the air tubes 53 in a multistage pattern. Further, a high temperature part can be prevented from locally generating by providing the air tubes 53 in a multistage pattern.

[0013] The thus generated reformed gas (CO + 2H₂ + H₂O) is cooled down, while moving down in the inner tube 52a, by performing heat exchange between the generated reformed gas, and the fuel gas and water vapor which move up in the double tube 52, to a temperature which is appropriate for the anode, that is, a temperature of approximately 580 °C.

[0014] Next, the system of the fuel cell according to the present embodiment will be described. Figure 3 is an entire schematic diagram of the fuel cell electric power generator. The fuel cell electric power generator includes a fuel preheater 36 for heating a fuel gas containing

steam, a partial oxidation reformer 38 for mixing the heated fuel gas and air, partial-oxidizing the thus obtained mixture to reform the mixture into an anode gas (reformed gas) containing carbon monoxide and hydrogen, and a fuel cell 20 for generating electric power, using the anode gas and a cathode gas containing an oxygen gas and a carbon dioxide gas. An anode exhaust gas discharged from the fuel cell 20 is supplied to a catalytic combustor 23 from an anode exhaust gas line 4 and the anode exhaust gas and part of the cathode exhaust gas containing oxygen are combusted using a combustion catalyst. The fuel preheater 36 heats town gas containing water vapor with a combustion exhaust gas from the catalytic combustor 23 and transfers the town gas to the partial oxidation reformer 38. Since the combustion exhaust gas for heating the fuel gas in the fuel preheater 36 contains a carbon dioxide gas, the carbon dioxide gas is supplied to the circulating line 3 through a carbon dioxide gas recycle line 7. In the circulating line 3, the carbon dioxide gas, oxygen supplied from the air line 8 and part of the cathode exhaust gas are mixed to produce a cathode gas and the cathode gas is circulated in the cathode by a carbon dioxide recycle blower 32. The amount of the gas circulated in the circulating line 3 is adjusted by the flow rate control valve 40.

[0015] City gas made up of natural gas is supplied from a fuel gas line 1 and is desulfurized by a desulfurizer 26 and then is mixed with steam from a steam line 9, is heated by the fuel heater 36 and is introduced into the mixture 38. Air from an air branch line 10 branching at a point below where the air line 8 joins the circulating line 3 and the heated fuel gas become an anode gas in the partial oxidation reformer 38 in the chemical reaction expressed by the formula (1) and is supplied to the anode of the fuel cell 20 through an anode gas line 2. The amount of air from the air branch line 10 is adjusted by a flow rate control valve 42. The carbon dioxide gas from the carbon dioxide gas recycle line 7, air from the air line 8, and the cathode exhaust gas from the circulating line 3 are mixed to produce a cathode gas and this cathode gas is supplied to the cathode of the fuel cell 20 by the carbon dioxide gas recycle blower 32. The fuel cell 20 generates electric power upon receipt of the anode gas and cathode gas. An anode exhaust gas containing steam and an unburned component is discharged by the reaction in the anode and is supplied to the catalytic

combustor 23 through the anode exhaust gas line 4. Part of the cathode exhaust gas generated by the reaction in the cathode is circulated into the cathode through the circulating line 3 and other part thereof is supplied to the catalytic combustor 23 through a cathode exhaust gas line 5 and the rest thereof is supplied to an exhaust heat utilizing line 6.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-199201

(43)公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

B 0 1 J 8/06

3 0 1

B 0 1 J 8/06

3 0 1

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-2935

(22)出願日 平成10年(1998) 1月9日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町 2丁目 2番 1号

(72)発明者 斉藤 一

東京都江東区豊洲 3丁目 1番15号 石川島

播磨重工業株式会社東ニテクニカルセンタ

一内

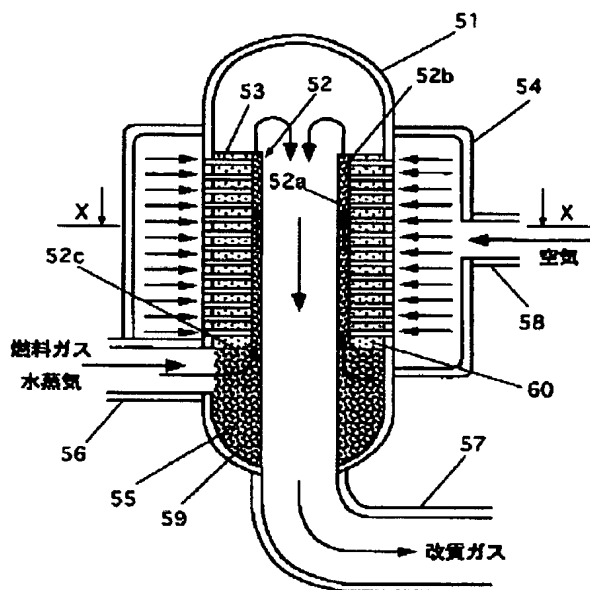
(74)代理人 弁理士 堀田 実 (外 1名)

(54)【発明の名称】 部分酸化改質器

(57)【要約】

【課題】 改質反応温度を高温にすることができる部分酸化改質器を提供する。

【解決手段】 円筒状の容器51と、この容器内に設けられ内管52aと外管52bが間隙を有して配置された二重管52と、容器外面から外管52bを貫通し間隙まで伸び高さ方向に複数段設けられた空気管53と、容器外面の空気管53を覆って設けられ空気管53に空気を分配するヘッダー54と、を備えた部分酸化改質器であって、二重管52は、内管52aの上端は容器頂部より低い位置まで伸び、下端は容器底部で改質ガスを取り出す出口管57に接続し、外管52bの上端は内管52aの上端とほぼ同じ位置まで伸び、下端は末広がりとなって容器中央部下端に接続し、この末広がり部52cと内管52aおよび容器下部でチャンパー55を構成しており、チャンパー55には燃料ガスが流入する入口管56が接続され、間隙およびチャンパー55には部分酸化触媒59が充填されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状の容器と、この容器内に設けられ内管と外管が間隙を有して配置された二重管と、容器外面から外管を貫通し前記間隙まで伸び高さ方向に複数段設けられた空気管と、容器外面の前記空気管を覆って設けられ該空気管に空気を分配するヘッダーと、を備えた部分酸化改質器であって、

前記二重管は、内管の上端は容器頂部より低い位置まで伸び、下端は容器底部で改質ガスを取り出す出口管に接続し、外管の上端は内管の上端とほぼ同じ位置まで伸び、下端は末広がりとなって容器中央部下端に接続し、この末広がり部と内管および容器下部でチャンバーを構成しており、

前記チャンバーには燃料ガスが流入する入口管が接続され、

前記間隙および前記チャンバーには部分酸化触媒が充填されていることを特徴とする部分酸化改質器。

【請求項2】 前記外管と前記容器内側の空間には断熱材が設けられ、前記空気管はこの断熱材を貫通して配置されていることを特徴とする請求項1記載の部分酸化改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料ガスを部分酸化して改質ガスを生成する部分酸化改質器に関する。

【0002】

【従来の技術】 図4は熔融炭酸塩型燃料電池システムにおける改質器と燃料電池とを接続した場合の単純化した流れを示す。まず原料の都市ガス(CH_4)に水蒸気(H_2O)が添加され、改質器の改質室に導入される。

原料ガスは改質室で水素を主体とし CO を含む改質ガス($\text{H}_2 + \text{CO}$)に変換され、電池の燃料としてアノードに供給される。アノードでは発電により水素が消費される。一方改質器の燃焼室ではアノードで消費されなかった未反応の水素を燃料として燃焼室内で燃焼させることで、その燃焼熱を改質反応の熱源として利用する。この燃焼排ガス中の二酸化炭素は電池のカソード側の二酸化炭素原料としてカソードへ供給される。このように、熔融炭酸塩型燃料電池システムでは、改質器と燃料電池とが1つのループとして接続されている。

【0003】 改質器としてプレート型改質器が単位当たりの伝熱面積が大きく、負荷追従に優れているため用いられている。図5はプレート型改質器の概念図を示す。プレート型改質器は、改質室、燃焼室、および燃焼ガス供給路がこの順に積層されて構成されている。改質室には改質触媒を充填し、燃焼室に希薄な低発熱量のアノード排ガスを燃焼させるための燃焼触媒が充填されている。改質室では原料ガスと水蒸気が燃焼室からの熱を受け、改質反応が進む。燃焼室に空気を供給し、燃焼ガスを燃焼ガス供給路から燃焼室に分散させて供給し燃焼さ

せる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 改質器の改質温度は高温の方が改質効率がよくなる。プレート型改質器の場合、技術およびコスト面から改質温度が 800°C 以下に押さえられている。このため十分な改質効率を得られず、従ってプラント効率が低下していた。

【0005】 本発明は上述の問題に鑑みてなされたもので、改質反応温度を高温にすることができる部分酸化改質器を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、請求項1の発明では、円筒状の容器と、この容器内に設けられ内管と外管が間隙を有して配置された二重管と、容器外面から外管を貫通し前記間隙まで伸び高さ方向に複数段設けられた空気管と、容器外面の前記空気管を覆って設けられ該空気管に空気を分配するヘッダーと、を備えた部分酸化改質器であって、前記二重管は、内管の上端は容器頂部より低い位置まで伸び、下端は容器底部で改質ガスを取り出す出口管に接続し、外管の上端は内管の上端とほぼ同じ位置まで伸び、下端は末広がりとなって容器中央部下端に接続し、この末広がり部と内管および容器下部でチャンバーを構成しており、前記チャンバーには燃料ガスが流入する入口管が接続され、前記間隙および前記チャンバーには部分酸化触媒が充填されている。

【0007】 入口管より供給された燃料ガス(CH_4)と水蒸気(H_2O)は、チャンバーに入って二重管内を上昇する。部分酸化触媒中を上昇する燃料ガスと水蒸気は、二重管の高さ方向に多段に設けられた空気管により酸素を少しずつ加えられ、部分酸化(燃焼)しながら上昇し温度も段階的に上昇してゆく。このようにすると二重管頂部では改質反応が高効率に行われる温度(例えば 1000°C)に問題なく達成することができる。生成された改質ガス($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$)は内管を降下しながら二重管内を上昇するガスと熱交換して電池に供給する温度に適した温度、例えば 580°C まで冷却され、出口管より出でゆく。

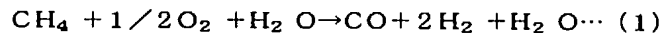
【0008】 請求項2の発明では、前記外管と前記容器内側の空間には断熱材が設けられ、前記空気管はこの断熱材を貫通して配置されている

【0009】 二重管内を上昇する燃料ガスは段階的に供給される空気管からの酸素に部分的に酸化され、発熱して温度を上げながら上昇してゆく。外管と容器内側の空間に断熱材を設けることにより二重管からの放熱を防止し、二重管頂部で改質反応が高効率に行われる温度にすることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。図1は本発明の実施形態の部

分酸化改質器の縦断面図であり、図2は図1のX-X断面図である。部分酸化改質器は、所定の圧力に耐えられる容器51と、この容器51内に設けられた二重管52と、容器外面から二重管内まで空気を通過させる空气管53と、容器51外面の空气管53を覆うように設けられ、各空气管53に空気を分配するヘッダー54とから構成される。容器51は壁型円筒の上下に楕円または球状の鏡を付けた形状である。二重管52の頂部は容器51の円筒部上部まで伸び、内管52aの下端は容器下鏡まで達し、容器下鏡に設けられた改質ガスの出口管57に接続している。一方、外管52bの下部は容器円筒部の下部で広がり容器内壁に接続している。この外管52bの末広がり部52cと、内管52a、および容器下鏡で囲まれた空間をチャンバー55とする。二重管52と容器円筒部の間には、空气管53が平面的には放射状に、高さ方向には多段に配置されている。ヘッダー54は円筒状で容器円筒部の外側に設けられ、各空气管53の容器側の空気取り入れ口を覆い、各空气管53に空気



この部分酸化反応は発熱反応であり、上昇につれて徐々に高温となってゆく。通常入口管56から供給される燃料ガス(CH₄)と水蒸気(H₂O)とは燃料予熱器により500℃程度に加熱されており、二重管52内を部分酸化反応を行いながら上昇するにつれ高温となる。本実施形態では二重管52の頂部ではガス温度は約1000℃となるように構成されている。この温度は二重管52の高さや厚み、空气管53の高さ方向の分布、などによって設定できる。空气管53を多段に設けることにより、部分酸化を確実に行わせている。また多段とすることにより局部的に高温部が発生するのを防止することができる。

【0013】このようにして生成された改質ガス(CO + 2H₂ + H₂O)は内管52aを降下しながら、二重管52内を上昇する燃料ガス、水蒸気、生成された改質ガスと熱交換し冷却されて出口57でアノードに適切なほぼ580℃までに低下する。

【0014】次に本実施形態を用いた燃料電池のシステムを説明する。図3は燃料電池発電装置の全体構成図を示す。燃料電池発電装置は、蒸気を含む燃料ガスを加熱する燃料予熱器36と、この加熱された燃料ガスと空気とを混合して部分酸化し一酸化炭素と水素を含むアノードガス(改質ガス)に改質する部分酸化改質器38と、アノードガスと酸素および炭酸ガスを含むカソードガスとから発電する燃料電池20とを備える。燃料電池20から排出されるアノード排ガスは、アノード排ガスライン4により触媒燃焼器23に供給され、酸素を含むカソード排ガスの一部と共に燃焼触媒を用いて燃焼する。燃料予熱器36は水蒸気を含む都市ガスを触媒燃焼器23からの燃焼排ガスにより加熱し部分酸化改質器38に送る。燃料予熱器36で燃料ガスを加熱した燃焼排ガスに

を分配する。

【0011】チャンバー55の上部には、燃料ガスと水蒸気が流入する入口管56が設けられ、下部には内管52aと接続して改質ガスを送り出す出口管57が設けられている。またヘッダー54の高さ方向中央部には空気供給管58が設けられている。チャンバー55と二重管52には部分改質触媒59が充填されている。また二重管52の外管52bと容器円筒部内壁の間には断熱材60が設けられており、空气管53はこの断熱材60を貫通している。

【0012】次に動作について説明する。入口管56から燃料ガス(CH₄)と水蒸気(H₂O)とが供給され、二重管2内の部分酸化触媒59中を上昇する。これとともに空気供給管58より空気が供給され、各空气管53を経て二重管52内に流入する。空気中の酸素O₂と燃料ガス(CH₄)と水蒸気(H₂O)とが部分酸化触媒59のもとで、次の式で示す部分酸化反応を行う。

は炭酸ガスが含まれるので、この炭酸ガスを炭酸ガスリサイクルライン7により循環ライン3に供給する。循環ライン3はこの炭酸ガスと空気ライン8により供給される酸素とカソード排ガスの一部を混合してカソードガスとし、炭酸ガスリサイクルブロワ32によりカソードを循環させる。循環ライン3の循環ガス量は流量制御弁40により調整される。

【0015】天然ガスを成分とする都市ガスは燃料ガスライン1により供給され、脱硫器26で硫酸分を除去された後蒸気ライン9からの蒸気と混合し、燃料予熱器36で加熱されて部分酸化改質器38に入る。空気ライン8が循環ライン3に合流する合流点の下流から分岐した空気分岐ライン10からの空気と加熱された燃料ガスとは部分酸化改質器38で(1)式の反応によりアノードガスとなり、アノードガスライン2により燃料電池20のアノードに供給される。空気分岐ライン10からの空気量は流量制御弁42により調整される。燃料電池20のカソードには、炭酸ガスリサイクルライン7からの炭酸ガスと、空気ライン8からの空気と、循環ライン3からのカソード排ガスとが混合されてカソードガスとなり、炭酸ガスリサイクルブロワ32により供給される。燃料電池20はアノードガスとカソードガスを供給され発電を行う。アノードでの反応により蒸気と未燃焼成分を含むアノード排ガスが排出され、アノード排ガスライン4により触媒燃焼器23に供給される。カソードでの反応により生成したカソード排ガスは、一部は循環ライン3によりカソードへ循環し、他の一部はカソード排ガスライン5により触媒燃焼器23に供給され、残部は排熱利用ライン6に供給される。

【0016】触媒燃焼器23には燃料電池20のアノード排ガスとカソード排ガスが供給される。燃料電池の燃

料利用率は80%程度なので、アノード排ガスには20%程度の燃料成分が含まれている。カソード排ガスには燃焼に必要な酸素が含まれている。これらが触媒燃焼器23で燃焼され高温の燃焼排ガスを生成しこれを燃料予熱器36で供給する。燃料予熱器36で燃料ガスを加熱した後の燃焼排ガスには炭酸ガスが含まれ、これはカソードでの電池反応に必要なので、炭酸ガスリサイクルライン7によりカソードへ供給される。

【0017】炭酸ガスリサイクルライン7には炭酸ガスリサイクルブロワ32が設けられ、この炭酸ガスリサイクルブロワ32の入側には循環ライン3が接続され、出側には空気ライン8が接続されており、これらのライン3, 7, 8からのガスをカソードに送り込んでいる。カソード排ガスの一部は排熱利用ライン6へ供給され、タービン圧縮機28を駆動した後、排熱回収蒸気発生装置30へ供給される。排熱回収蒸気発生装置30では給水をタービン圧縮機28のタービンを駆動した排ガスにより蒸気とし、蒸気ライン9により燃料ガスライン1に供給する。排熱回収蒸気発生装置30の排ガスは大気に放出される。

【0018】空気はタービン圧縮機28の圧縮機へ入り、加圧されて逆止弁44を経て空気ライン8に供給される。空気はバイパスライン12で空気ブロワ34により加圧され空気ライン8に供給される。空気ブロワ34の入側には逆止弁46が設けられ、更に圧縮機出側とを結ぶタイライン13が設けられている。空気ブロワ34はタービン圧縮機28のバックアップとして用いられる。プラント始動時はカソード排ガスの量が少ないので電動機で駆動される空気ブロワ34が用いられる。

【0019】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明は、従来のプレート型改質器に代わり部分酸化改質器を用いて改質ガス（アノードガス）を生成するが、これにより次の効果を奏する。

- ① 改質温度を高い温度に設定できるので改質効率を向上することができる。
- ② 部分酸化改質器は加圧可能な構造になっており、高圧下でも改質効率は低下しないので、プラントの温度、圧力を部分酸化改質器に制限されることなくプラント効率に基づき設定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の部分酸化改質器の縦断面図である。

【図2】図1のX-X断面図である。

【図3】本発明の部分酸化改質器を用いた燃料電池発電装置の全体構成図である。

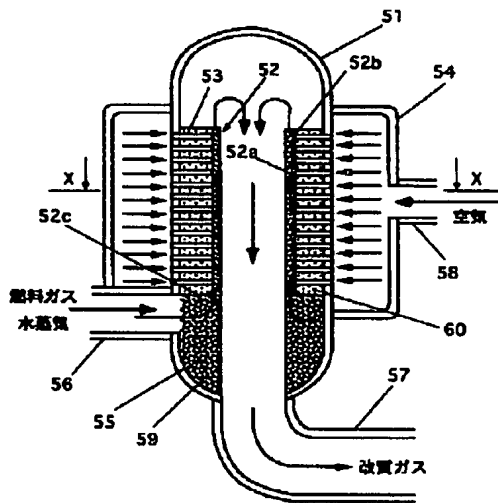
【図4】熔融炭酸塩型燃料電池システムにおける改質器と燃料電池とを接続した場合の単純化した流れを示す。

【図5】プレート型改質器の原理を示す図である。

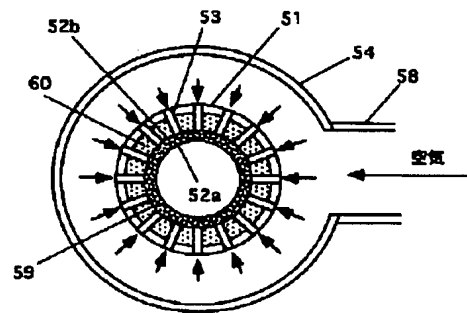
【符号の説明】

- 1 燃料ガスライン
- 2 アノードガスライン
- 3 循環ライン
- 4 アノード排ガスライン
- 5 カソード排ガスライン
- 6 排熱利用ライン
- 7 炭酸ガスリサイクルライン
- 8 空気ライン
- 9 蒸気ライン
- 10 空気分岐ライン
- 12 バイパスライン
- 13 タイライン
- 20 燃料電池
- 23 触媒燃焼器
- 26 脱硫器
- 28 タービン圧縮機
- 30 排熱回収蒸気発生装置
- 32 炭酸ガスリサイクルブロワ
- 34 空気ブロワ
- 36 燃料予熱器
- 38 部分酸化改質器
- 40, 42 流量制御弁
- 44, 46 逆止弁
- 50 51 容器
- 52 二重管
- 52a 内管
- 52b 外管
- 52c 末広がり部
- 53 空気管
- 54 ヘッダー
- 55 チャンバー
- 56 入口管
- 57 出口管
- 58 空気供給管
- 59 部分酸化触媒
- 60 断熱材

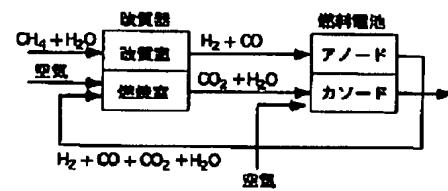
【図1】



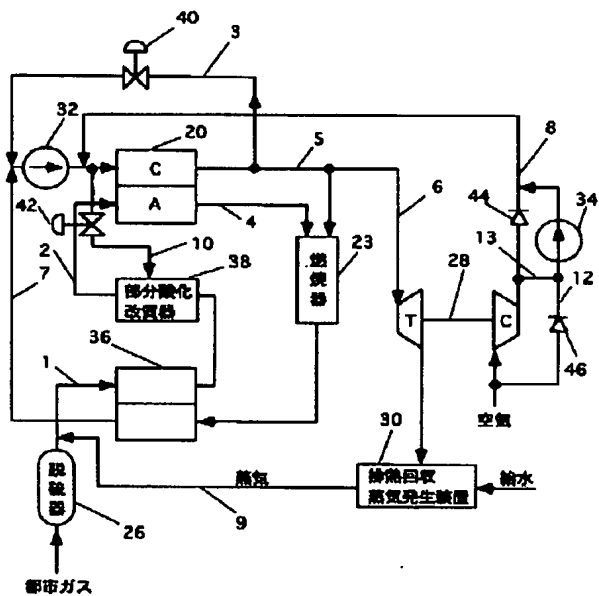
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

